Ueber den

Sulfoharnstoff des Phenylhydrazin's

und seine Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Universität Freiburg

vorgelegt

von

Emil Besthorn
aus Frankfurt am Main.

München
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0056

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor Emil Fischer in München während des Sommers 1881 und Winters 1881/82 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für den mir bei dieser Arbeit, so wie bei meinen hiesigen Studien so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Bei Gelegenheit seiner Arbeit über das Phenylhydrazin*) beschreibt Emil Fischer die Körper, welche bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf diese Base entstehen.

„Während Ammoniak und die primären Amine der Fettreihe sich direct mit Schwefelkohlenstoff zu Salzen der Sulfocarbaminsäure oder ihrer Derivate vereinigen, sind ähnliche Verbindungen der aromatischen Aminbasen nicht bekannt; das Anilin wird bekanntlich von Schwefelkohlenstoff nur langsam angegriffen und liefert direct unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung das Sulfocarbanilid. Die primären Hydrazine der aromatischen Reihe zeigen im Gegensatz hierzu wieder ein den fetten Aminbasen ganz analoges Verhalten.

Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich in der Kälte schon unter starker Wärmeentwicklung zu der krystallinischen Verbindung $(C_6H_5N_2H_3)_2CS_2$, welche als phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin bezeichnet werden kann."

Durch Erhitzen dieses Salzes auf 100—110° erhielt Fischer einen Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_5N_2H_2)_2CS$, welchen er als den Sulfoharnstoff des Phenylhydrazins auffasste und Diphenylsulfocarbazid nannte.

Je nachdem man annimmt, dass die Anlagerung des Schwefelkohlenstoffrestes an die Amido- oder Imidogruppe des Phenylhydrazins stattfindet, ergeben sich folgende zwei Structurformeln für das Diphenylsulfocarbazid:

---

*) Annalen Bd. 190 pag. 118.

$$1.\quad \begin{array}{l} -NH-NH-C_6H_5 \\ C=S \\ -NH-NH-C_6H_5 \end{array}$$

$$2.\quad \begin{array}{l} NH_2-N-C_6H_5 \\ \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\quad\ \ C=S \\ \qquad\quad \diagup \\ NH_2-N-C_6H_5 \end{array}$$

Da nun aber Fischer für die gewöhnlichen Harnstoffe des Phenylhydrazins*) den Nachweis geliefert hat, dass die Amidogruppe des Hydrazins in den Harnstoffrest eingreift, so gewinnt auch hier die erstere der beiden Formeln einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Trotz dieser Aehnlichkeit in der Constitution bedingt die Anwesenheit der Hydrazingruppen jedoch ein abweichendes Verhalten des Diphenylsulfocarbazids von den gewöhnlichen Sulfoharnstoffen, welches einerseits in seiner Unbeständigkeit gegen Oxydationsmittel hervortritt, andererseits aber hauptsächlich charakterisirt wird durch die Veränderung, welche es durch Alkalien erleidet. Löst man nämlich das Diphenylsulfocarbazid in mässig concentrirtem alkoholischem Kali in der Wärme auf, so färbt sich die Lösung dunkelroth und beim Ansäuern fällt ein Farbstoff in blauschwarzen Flocken aus.

Die Entstehung dieses Körpers war von um so grösserem Interesse, als sie nicht nur dem Sulfoharnstoff des Phenylhydrazins, sondern auch allen Sulfoharnstoffen seiner Homologen eigenthümlich ist.

Fischer erhielt bei der Analyse des Farbstoffs Zahlen, aus welchen sich eine Formel berechnete, die nur zwei Wasserstoffatome weniger enthält als das Sulfocarbazid und er glaubte, da bei der Farbstoffbildung keine Oxydationsbedingungen gegeben waren, die geringen analytischen Differenzen ausser Acht lassen und den Körper als ein Isomeres des Sulfoharnstoffs betrachten zu müssen. Ich habe nun auf Veranlassung

*) Annalen Bd. 190. p. 113.

des Herrn Professor Fischer diesen Farbstoff, welchen ich mit Bezug auf sein später zu beschreibendes Verhalten der Kürze halber „Diphenylsulfocarbazon“ nennen will, untersucht und theile die erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

Diphenylsulfocarbazon.

Man löst das Diphenylsulfocarbazid in mässig concentrirtem alkoholischen Kali, kocht etwa 10—15 Minuten und filtrirt: das erkaltete Filtrat versetzt man bis zur schwach sauren Reaction mit verdünnter Schwefelsäure. Hiebei scheidet sich der Farbstoff in blauschwarzen Flocken aus.

Um denselben von den Nebenproducten, welche noch weiter unten Erwähnung finden sollen, zu trennen, colirt man ihn, löst ihn nochmals in verdünnter kalter Natronlauge, filtrirt und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Zur völligen Reinigung wäscht man ihn öfters mit kaltem Wasser aus, löst ihn in ziemlich viel Chloroform, filtrirt und verdampft letzteres zum grössten Theil. Beim Zusatz von Alkohol krystallisirt alsdann der Farbstoff vollkommen rein heraus.

Zwei auf diese Weise erhaltene und vier Mal aus Chloroform umkrystallisirte Präparate ergaben bei der Analyse folgende Zahlen.

1. 0,2373 gaben 0,5301 CO_2 und 0,1035 H_2O
2. 0,2319 „ 0,5170 CO_2 „ 0,0987 H_2O

0,1983 gaben 38,5 c.c. N bei 10° und 722^{mm} Druck

0,2138 „ 0,1988 $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4S$.	Gefunden	
C = 60,93%	I. C = 60,92%	II. C = 60,80 u. III. C = —
H = 4,68	H = 4,84 „	H = 4.70 H = —
N = 21,87	N = 22,07 „	N = —
S = 12,50		S = 12,76

Nach den Angaben Fischers *) krystallisirt der Farbstoff in blauschwarzen mikroskopisch feinen Nädelchen, die beim Reiben stark electrisch werden; sie lösen sich in ätzendem und kohlensaurem Alkali mit dunkelrother Farbe auf. Die Lösung in Chloroform zeigt einen prachtvollen Dichroismus, indem sie im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden grün gefärbt ist; die Farbe ist von so grosser Intensität, dass sie selbst bei sehr starker Verdünnung noch dunkelgrün erscheint. Fischer schlägt daher dieses Verhalten des Farbstoffs als empfindliche Reaction auf Phenylhydrazin vor. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Dyphenylsulfocarbazon mit schön blauer Farbe auf, welche aber beim Erhitzen zerstört wird.

Mit Zinkhydroxyd vereinigt sich der Farbstoff in alkalischer Lösung zu einem prachtvoll gefärbten Zinklack. Hierin zeigt er einige Aehnlichkeit mit dem Murexid, welches ebenfalls ein schön gefärbtes Zinksalz bildet, das jedoch von geringerer Beständigkeit ist. Auffallend ist es, dass das Diphenylsulfocarbazon mit allen anderen Metalloxyden keine ähnlich gefärbten Lacke bildet.

Zur Darstellung des Zinksalzes fügt man zur kalten Lösung des Farbstoffs in Natronlauge eine alkalische Zinklösung; es tritt sofort bei Vereinigung der Flüssigkeiten eine schöne roth-violette Färbung auf und auf Zusatz von verdünnter Essigsäure fällt das Zinksalz in rothen Flocken aus. Dasselbe wird mit kaltem Wasser mehreremale ausgewaschen und in Chloroform gelöst; beim Versetzen der concentrirten Lösung mit Alkohol erfolgt eine reichliche Krystallisation der Zinkverbindung.

Zur Analyse wurde ein öfters aus Chloroform umkrystallisirtes, im Vacuum getrocknetes Präparat verwandt. Es ergaben sich dabei folgende Zahlen.

---

*) Annalen Bd. 190. p. 120.

1. 0,2125 gaben 0,4118 CO_2 und 0,0768 H_2O

2. 0,2063 „ 0,3980 CO_2 „ 0,0720 H_2O

0,2129 gaben 35 c.c. N. bei 8° und 713^{mm} Druck.

0,2175 gaben 0,0577 $ZnSO_4$

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_8S_2ZnO$	Gefunden
C = 52,59	I. C = 52,84 II C = 52,59 III
H = 4,04	H = 4,00 H = 3,87
N = 18,88	N = 18,61.
Zn = 10.99.	Zn = 10,71.

Hiernach berechnet sich für das Zinksalz eine Formel, in welcher auf zwei Moleküle Farbstoff ein Molekül Zinkoxyd kommt. Die feinen prismatischen Krystalle dieser Verbindung haben ein prachtvoll fuchsinartiges Aussehen; sie lösen sich leicht in Chloroform, schwerer in Benzol; beide Lösungen sind purpurroth gefärbt, in Aether und Alkohol sind sie schwer, und gar nicht löslich in Wasser. Von verdünnten Alkalien wird der Lack ebenfalls mit roth-violetter Farbe gelöst, wobei offenbar ein Zinkalkali-Doppelsalz entsteht. Durch concentrirte alkalische Laugen und starke Säuren wird das Salz zerlegt.

Aus den Zahlen, die bei der Analyse des Diphenylsulfocarbazons und seines Zinksalzes gefunden worden sind, berechnet sich für dasselbe eine Formel, welche, wie schon Fischer nachgewiesen, zwei Wasserstoffatome weniger enthält als der Sulfoharnstoff. Anfangs musste dies befremdend erscheinen, da doch bei der Bildung des Sulfocarbazons keine Oxydationsbedingungen gegeben sind. Aus dem Studium der Nebenproducte, die bei der Farbstoffbildung entstehen, hat sich jedoch ergeben, dass das Alkali bei dieser Reaction

eine ähnliche Rolle spielt wie bei der Einwirkung auf die Aldehyde — es wird eine Wasserstoff ärmere und eine Wasserstoff reichere Verbindung gebildet, welche letztere in diesem Falle sich spaltet.

Ausser dem Farbstoff entstehen nämlich noch Anilin und ein Körper von der Zusammensetzung $C_7 H_9 N_3 S$, von dem noch weiter unten die Rede sein wird.

Somit ist der Vorgang nach folgender Gleichung zu formuliren.

$$2\,C_{13}H_{14}N_4S = C_{13}H_{12}N_4S + C_7H_9N_3S + C_6H_7N$$

Sulfoharnstoff. Farbstoff. Reductionsprod. Anilin.

Zum Nachweis dieser Nebenproducte wurde der Farbstoff mit Schwefelsäure ausgefällt und die von demselben abfiltrirte Lösung stark eingedampft. Es schieden sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisirt denselben Schmelzpunkt und dieselbe Krystallform zeigten, wie der später bei der Reduction des Farbstoffs erhaltene Körper von der Zusammensetzung $C_7H_9N_3S$. Dieselbe Substanz haftet auch noch in erheblicher Menge an dem rohen Farbstoff und bleibt beim Lösen der letzteren in verdünnter kalter Natronlauge zurück.

Um das Anilin nachzuweisen, wurde das Filtrat vom Farbstoff alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein braungefärbtes Oel zurück, welches die Chlorkalk- und Diazoreaction des Anilins zeigte.

Legt man die oben angenommene Constitutionsformel des Diphenylsulfocarbazids zu Grunde, so lässt sich für das Diphenylsulfocarbazon folgende Structurformel aufstellen:

$$\begin{array}{l} \qquad -N=N-C_6H_5 \\ C=S \\ \qquad -NH-NH-C_6H_5. \end{array}$$

In der That kann hiernach auch das chemische Verhalten der Verbindung in einfacher Weise erklärt werden. Der saure Charakter des Körpers wird durch die an die negative C S Gruppe gebundene Imidgruppe bedingt und die relative Beständigkeit der Verbindung erinnert an das von Fischer dargestellte Benzoyldiazobenzol *), in welchem auf ähnliche Weise die Stickstoffkette an beiden Enden durch Kohlenstoffatome festgelegt ist.

In wiefern im Uebrigen die aufgestellte Structurformel des Sulfocarbazons begründet ist, wird man aus den nachfolgenden Zersetzungen des Körpers ersehen.

Oxydation des Diphenylsulfocarbazon:

Diphenylsulfocarbodiazon.

In alkalischer Lösung wird der Farbstoff durch Oxydationsmittel leicht verändert und geht dabei in die um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung $C_{13}H_{10}N_4S$, welche ich als „Diphenylsulfocarbodiazon" bezeichnen will über.

Zur Darstellung dieses Körpers löst man den Farbstoff in mässig concentrirtem alkoholischem Kali, erwärmt auf dem Wasserbad und fügte unter häufigem Umschütteln gefällten Braunstein hinzu. Die Oxydation ist beendet, sobald die Flüssigkeit hellroth geworden ist. Man filtrirt alsdann ab, kocht den Braunstein, an dem der grösste Theil des Oxydationsproductes haftet mit Alkohol aus, filtrirt und vereinigt beide Filtrate.

Beim Erkalten scheidet sich der neue Körper in kleinen rothen Krystallnadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig rein erhalten werden.

Für die Analyse wurde ein Präparat verwandt, das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden war. Dieselbe ergab folgende Werthe:

*) Annalen Bd. 190 pag. 127.

0,1850 gaben 0,4173 CO_2 und 0,0711 H_2O

0,1708 „ 35 c.c. N bei 20° und 717^{mm} Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4S$	Gefunden:
C = 61,41	C = 61,51
H = 3,93	H 4,27
N = 22,04	N = 22,08
S = 12,59	S = 12,14 berechnet.

Die Substanz löst sich nicht in Alkalien und zeigt überhaupt keine saueren Eigenschaften mehr.

In Wasser ist sie unlöslich, sehr schwer löslich in Aether, Benzol und Chloroform, etwas leichter in heissem Alkohol.

Beim Erhitzen auf Platinblech verpufft sie.

Durch gelinde Reductionsmittel wird das Sulfocarbodiazon in das Sulfocarbazon zurückverwandelt. Löst man es nämlich in Alkohol, versetzt mit Natronlauge und setzt etwas Zinkstaub zu, so entsteht beim gelinden Erwärmen die Purpurfärbung des Farbstoffzinksalzes, welche bei weiterer Einwirkung des Reductionsmittels wieder verschwindet, wie später noch ausführlich dargethan werden soll.

Die Entstehung des Sulfocarbodiazons aus dem Sulfocarbazon ist leicht verständlich.

Bei der Oxydation wird die zweite Hydrazingruppe ebenfalls in die Azogruppe verwandelt und man erhält eine Verbindung, deren Constitution nach den früheren Voraussetzungen durch folgendes Schema ausgedrückt würde:

$$\begin{array}{l} \quad -N=N-C_6H_5 \\ C=S \\ \quad -N=N-C_6H_5. \end{array}$$

Reduction des Diphenylsulfocarbazon.

Durch gelinde Reduction wird der Farbstoff in der Kälte zu Sulfoharnstoff zurückverwandelt. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

Man löst das Sulfocarbazon in mässig concentrirter Natronlauge und fügt bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln Zinkstaub hinzu. Es bildet sich zunächst hierbei das Zinksalz des Farbstoffs, was an der Purpurfärbung der Lösung zu erkennen ist. Beim öfteren Umschütteln im geschlossenen Gefässe verschwindet die Farbe allmälig und man erhält nach kurzer Zeit eine farblose Lösung.

Dieselbe wird auf der Saugpumpe in eine Flasche filtrirt, welche verdünnte Essigsäure enthält. Es scheiden sich dabei schwach roth gefärbte Flocken aus, die zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden. Auf diese Weise erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Krystalle, welche dasselbe Verhalten wie das Diphenylsulfocarbazid zeigen. Sie lösen sich in alkoholischem Kali beim Erwärmen mit dunkelrother Farbe auf und aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der Farbstoff aus, der mit Chloroform nachgewiesen werden kann. Ferner löst sich der Körper in Anilin mit derselben Farbenerscheinung, welche dem Sulfoharnstoff eigenthümlich ist.

Eine Stickstoffbestimmung, die mit der im Vacuum getrockneten Substanz gemacht wurde, ergab folgende Zahlen:

0,1840 gaben 34,5 cc. N bei 4° und 718^{mm} Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_4S$.	Gefunden
N = 21.70%	N = 21.75%.

Phenylsulfosemicarbazid.

Eine weitergehende Reduction erfährt der Farbstoff beim Erhitzen seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub. Das auch hierbei zunächst entstehende Diphenylsulfocarbazid erleidet nämlich eine Spaltung in Anilin und einen neuen Körper von der Zusammensetzung $C_7H_9N_3S$.

Zur Darstellung des letzteren verfährt man auf folgende Weise.

Man löst den Farbstoff in alkoholischen Natron und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade portionenweise Zinkstaub zu. Im Anfang färbt sich die Flüssigkeit purpurroth; bei häufigem Umschütteln wird sie aber schon nach kurzer Zeit farblos. Man setzt das Erwärmen auf dem Wasserbade so lange fort, bis die Purpurfarbe vollständig verschwunden ist und auch beim Absitzen des Zinkstaubs nicht mehr auftritt. Ist dieser Punkt erreicht, so filtrirt man. Beim Erkalten des schwach roth gefärbten Filtrats scheidet sich eine reichliche Menge nadelförmiger Krystalle aus. Dieselben zeigen noch eine schwach rothe Färbung und werden zur Reinigung mit Salzsäure gekocht. Auf diese Weise erhält man eine Krystallmasse, die nur mehr geringe Färbung zeigt und welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig farblos wird.

Die Analyse eines bei 100° getrockneten Präparats ergab folgende auf die Formel $C_7H_9N_3S$ stimmende Zahlen.

0,2002 gaben 0,3720 CO_2 und 0,0988 H_2O

0,1990 „ 46 c. c. N bei 17° und 716^{mm} Druck.

0,2069 „ 0,2958 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_9N_3S$.		Gefunden:	
C = 50,29	I.	C = 50,64	II. C
H = 5,38		H = 5,44	H
N = 25,15		N = 25,24	N
S = 19,16			S = 19,62.

Dieser Körper krystallisirt in wohlausgebildeten prismatischen Nadeln, die bei 200—201° unter Zersetzung schmelzen. Er ist schwer löslich in Aether, Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol. Seine wässerige Lösung ist von ausserordentlich intensiv bitterem Geschmack.

Gegen Säuren und Alkalien zeigt die Verbindung ein ziemlich indifferentes Verhalten. Sie löst sich in concentrirten

alkalischen Laugen beim Erwärmen auf; es scheidet sich dabei ein gut krystallisirendes Salz aus; dasselbe ist jedoch so unbeständig, dass es schon durch Wasser zerlegt wird.

Mit ammoniakalischem Silber erhält man in der wässerigen Lösung einen weissen Niederschlag, der sich aber sehr rasch verändert und schwarz wird. Quecksilberchlorid gibt ebenfalls einen weissen Niederschlag.

Eisenchlorid wirkt oxydirend auf die wässerige Lösung ein unter Abscheidung von Schwefel; es konnten dabei jedoch keine charakteristischen Zersetzungsproducte erhalten werden.

Versuche, die Substanz nach den üblichen Methoden zu entschwefeln, blieben ohne Erfolg.

Was die Bildungsweise des Körpers betrifft, so entsteht er, wie schon erwähnt, bei der Reduction des Diphenylsulfocarbazons durch Spaltung des Diphenylsulfocarbazids. Dieser Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht.

$$CS(N_2H_2C_6H_5)_2 + H_2 = C_7H_9N_3S + C_6H_7N$$

Zum Nachweis des dabei entstehenden Anilins wurde die Mutterlauge des rohen Reductionsproductes mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb Anilin zurück, was durch die Chlorkalk- und Diazoreaction nachgewiesen werden konnte.

Der Entstehungsweise nach leitet sich die Constitution dieser Verbindung auf sehr einfache Weise von der des Diphenylsulfocarbazids ab.

Durch die Addition von Wasserstoff erfährt eine Hydrazingruppe eine Sprengung und die Structur des Spaltungsproductes wird durch folgendes Schema ausgedrückt.

$$\begin{array}{l} \quad -NH-NH-C_6H_5 \\ C=S \\ \quad -NH_2 \end{array}$$

Demnach ist dieser Körper als ein gemischter Sulfoharnstoff des Ammoniaks und Phenylhydrazins zu betrachten und

ich will ihn mit Rücksicht auf die von Fischer eingeführte Nomenclatur dieser Körperklasse „Phenylsulfosemicarbazid" bezeichnen. Für diese Formel sprechen nicht nur die chemischen Eigenschaften der Verbindung, sondern sie wird auch im hohen Grade wahrscheinlich durch eine Synthese des Körpers aus rhodanwasserstoffsaurem Phenylhydrazin.

Synthese des Phenylsulfosemicarbazids aus rhodanwasserstoffsaurem Phenylhydrazin.

In demselben Sinne, wie das Rhodanammonium beim Erhitzen auf 170° eine Umlagerung in den Sulfoharnstoff erfährt, geradeso bildet sich bei der genannten Temperatur aus rhodanwasserstoffsaurem Phenylhydrazin der oben beschriebene gemischte Sulfoharnstoff.

Zur Ausführung dieses Versuchs wurde das rhodanwasserstoffsaure Phenylhydrazin (dargestellt durch Neutralisation von Phenylhydrazin mit Rhodanwasserstoffsäure) nach dem Trocknen im Vacuum so lange im Oelbad auf 160—170° erhitzt, bis die Gasentwickelung beendet war. Die geschmolzene Masse wurde nach dem Erkalten mit wenig Wasser ausgekocht und der hierbei gebliebene Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt und Krystallform des so erhaltenen Körpers zeigten, dass er mit dem obigen Reductionsproduct identisch war.

Statt des rhodanwasserstoffsauren Phenylhydrazins bedient man sich mit Vortheil eines Gemenges von Rhodanammonium und salzsaurem Phenylhydrazin. Auf diese Weise gelingt es den Körper in beliebigen Quantitäten und rasch herzustellen.

Die Bildung des Phenylsulfosemicarbazids erfolgt dabei nach Analogie der von Clermont*) angegebenen Darstellungsweise des Monophenylsulfoharnstoffs aus Rhodanammonium und salzsaurem Anilin.

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft. Jahrg. 1875 pag. 1596.

50 gr salzsaures Phenylhydrazin werden mit 50 gr Rhodanmmonium und 120 gr absoluten Alkohol einen Tag hindurch auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht und die Nacht über der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird auf der Pumpe abgesaugt und in einem geräumigen Kolben zum Lösen der Ammoniumsalze mit viel Wasser umgeschüttelt. Die ungelöst gebliebenen Krystalle werden wieder auf die Saugpumpe gebracht und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das angesäuerte Filtrat mit Silberlösung keine bedeutende Trübung mehr gibt. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt wurde der Körper in zollangen farblosen Nadeln erhalten, die nach den krystallinischen Messungen des Herrn Professor Haushofer dem monoklinen System angehören. Der Schmelzpunkt lag bei 200—201°.

Aus 50 gr salzsauren Phenylhydrazin wurden 50 gr Phenylsulfosemicarbazid erhalten.

Phenylsulfocarbizin.

Eine interessante Veränderung erleidet das Phenylsulfosemicarbazid bei der Einwirkung von Salzsäure bei 120 – 130°. Es wird dabei Ammoniak abgespalten und eine Base von der Zusammensetzung $C_7H_6N_2S$ gebildet.

Zur Darstellung dieses Körpers, welchen ich „Phenylsulfocarbizin“ nennen will, erhitzt man das Phenylsulfosemicarbazid im geschlossenen Rohr mit 20% Salzsäure etwa 12 Stunden auf 120—130°. Nach dem Erkalten der Röhre erhält man büschelförmig zusammengelagerte Krystalle des Hydrochlorats. Dieselben werden auf einem Filter gesammelt und in wenig Wasser gelöst. Beim Zusatz von Alkali scheidet sich die Base in schwach gefärbten Flocken aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in seideglänzenden farblosen Blättchen erhalten werden.

Bei der Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen gefunden:

1. 0,2093 gaben 0,4296 CO_2 und 0,0783 H_2O

2. 0,1496 „ 26,5 c.c. N. bei 22° und 723^{mm} Druck.
   0,1857 „ 0,2943 $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_6N_2S$.	Gefunden:	
C = 56%	I. C = 55,98%	II. C =
H = 4%	H = 4,15%	H =
N = 18,66		N = 19,06%
S = 21,33		S = 21,75%

Die Substanz schmilzt bei 129° und ist im reinen Zustande unzersetzt destillirbar. In Alkohol, Aether und Chloroform ist sie leicht löslich, schwer in kaltem Wasser.

Beim Zersetzen der oben erhaltenen Mutterlauge des Hydrochlorats mit Alkali trat Ammoniakgeruch auf.

Die Spaltung des Semicarbazids wird demnach durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_7H_9N_3S + 2HCl = C_7H_6N_2S.HCl + NH_4Cl.$$

Das Phenylsulfocarbizin ist eine starke Base; sie bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze und ist zum Unterschied von den übrigen Hydrazinverbindungen durch eine auffallend grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Durch Zink und Salzsäure, Natriumamalgam und concentrirte Chromsäurelösung wird sie nicht verändert; im letzteren Falle entsteht ein in Wasser schwer lösliches schön krystallisirtes Chromat. Nur mit Hülfe sehr energisch wirkender Agentien ist es möglich einen Zerfall der Verbindung herbeizuführen.

So wirkt übermangansaures Kali in neutraler und saurer Lösung auf die Base ein und es wird dabei aller Schwefel als Schwefelsäure abgeschieden; es war jedoch nicht möglich andere charakterisirte Zersetzungsprodukte zu isoliren.

Mit Jodphosphonium und rauchender Jodwasserstoffsäure 12 Stunden auf 200° erhitzt zeigte sich die Substanz ebenfalls verändert.

Beim Oeffnen der Röhre entwichen grosse Mengen von Gasen, unter welchen ich Schwefelwasserstoff nachgewiesen habe. Der krystallinische Röhreninhalt wurde in Wasser gelöst und einige Zeit zum Verjagen des Phosphorwasserstoffs im Kochen erhalten, hierauf alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein Oel zurück, das sich als Anilin erwies.

Als ich das Phenylsulfocarbizin mit überschüssigem Quecksilberoxyd und Wasser 12 Stunden auf 200° erhitzte, war das Quecksilberoxyd beim Oeffnen der Röhre geschwärzt und es trat eine lebhafte Gasentwickelung (Kohlensäure?) ein. Im Filtrat vom Schwefelquecksilber war freie Schwefelsäure und beim Zusatz von Alkali trat Ammoniakgeruch auf.

Versetzt man die schwach salzsaure Lösung der Base mit ein Paar Tropfen salpetrigsaurem Natron, so tritt nach kurzer Zeit eine Trübung ein und beim Erwärmen scheidet sich unter Gasentwickelung ein nach Nitrophenol riechender harziger Körper aus.

Eine Nitrosoverbindung war mittelst der Liebermannschen Reaction nicht nachzuweisen.

Als charakteristische Reaction auf die Base muss die Einwirkung von Chlorkalk angeführt werden.

Bringt man nämlich zur kalten wässerigen Lösung des Phenylsulfocarbizins eine filtrirte Chlorkalklösung, so erhält man einen flockigen Niederschlag eines violett-braun gefärbten Körpers. Derselbe ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, in Eisessig löst er sich mit brauner Farbe. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt er eine schöne purpurothe Lösung.

Derivate des Phenylsulfocarbizins.

Das Hydrochlorat $C_7H_6N_2S.HCl$. erhält man, indem man die Base in Alkohol löst und mit alkoholischer Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Auf Zusatz von Aether fällt das Salz in feinen weissen Nädelchen aus. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol und Aether. Bei 240° schmilzt es unter Zersetzung.

Bei der Chlorbestimmung wurden folgende Zahlen gefunden.

0,2042 gaben 0,1558 Ag Cl.

Berechnet für $C_7H_6N_2S.HCl$	Gefunden:
Cl = 19,03%	Cl = 18,85%.

Das Hydrochlorat erhält man auch, wie schon oben erwähnt, bei der Spaltung des Phenylsulfosemicarbazids mit Salzsäure. In diesem Falle ist es jedoch immer mehr oder weniger verunreinigt. Zur Reinigung habe ich dasselbe in Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht, filtrirt und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Dabei fällt es in farblosen kleinen Nädelchen aus, die abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet werden.

Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Phenylsulfocarbizins mit überschüssigem Platinchlorid, so scheidet sich ein in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz von der Formel $(C_7H_6N_2S.HCl)_2PtCl_4$ aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser erhält man dasselbe in gelben tafelförmigen Nädelchen.

Die Platinbestimmung ergab nachstehende Zahlen:

0,2876 gaben 0,0790 Pt

Berechnet für $(C_7H_6N_2S.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt = 27.70%	Pt = 27,46%

Monobromphenylsulfocarbizin.

Die Base wird in viel Chloroform kalt gelöst und eine stark verdünnte Lösung von Brom in Chloroform unter kräftigem Umschütteln und Abkühlen zugegeben. Das Bromsubstitutionsproduct scheidet sich sofort krystallinisch aus.

Zur Reinigung filtrirt man es auf der Pumpe ab und wäscht einige Male mit Chloroform nach. Das Chloroform lässt man verdunsten und löst die Krystalle zur Entfernung des anhaftenden Brom in verdünnter schwefliger Säure. Auf Zusatz von Alkali fällt die Verbindung rein weiss aus. Sie wird nochmals in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Auf diese Weise erhält man den Körper in farblosen mikroscopisch feinen Nädelchen, die bei 210° schmelzen.

Eine Brombestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,2062 gaben 0,1720 Ag Br.

Berechnet für $C_7H_5N_2SBr$. Gefunden:

Br = 34,93% Br = 35,35%

Kocht man die Base 10—15 Minuten mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so krystallisirt beim Erkalten das Monacetylphenylsulfocarbizin aus. Die überschüssige Essigsäure verdampft man mit Alkohol auf dem Wasserbade und krystallisirt die sich ausscheidenden Krystalle aus Alkohol um. Man erhält so die Verbindung in farblosen tafelförmigen Kryställchen, welche bei 186—187° schmelzen. Bei der Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz wurden folgende Werthe erhalten:

1. 0,2170 gaben 0,4510 CO_2 und 0,0830 H_2O
2. 0,2139 „ 30,5 c. c. N. bei 25° und 716^{mm} Druck.

Berechnet für $C_7H_5N_2S.C_2H_3O$		Gefunden:
C = 56,25	I. C = 56,68	II. C
H = 4,16	H = 4,24	H
N = 14,58		N = 14.95

Der Körper ist in Alkol leicht, in Wasser schwer löslich.

Auf ähnliche Weise erhält man bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Base eine gut krystallisirende Benzoylverbindung, welche bei 186° schmilzt.

Methylphenylsulfocarbizin.

Erhitzt man die Base circa 10—12 Stunden mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so erstarrt der Röhreninhalt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die von etwas ausgeschiedenem Jod braun gefärbt ist. Man löst die Krystalle in Wasser und kocht so lange bis alles Jodmethyl verjagt ist. Zur Bindung des freien Jods setzt man ein Paar Tropfen schwefelige Säure zu und übersättigt die farblose Lösung mit Alkali, wobei die Methylverbindung in weissen Flocken ausfällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man dieselben in tafelförmigen Nädelchen.

Zur Analyse wurde ein Präparat verwandt, das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden war.

0,2087 gaben 0,4521 CO_2 und 0,0918 H_2O

0,1545 „ 23,5 c. c. N bei 12° und 726^{mm} Druck.

Berechnet für $C_7H_5N_2S.CH_3$		Gefunden:
C = 58,53	I. C = 59,08	II. C
H = 4,87	H = 4,88	H
N = 17,07		N = 17,23.
S =		

Die Substanz schmilzt constant bei 123°; sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Wasser.

Beim Zusatz von salpetrigsaurem Natron bleibt die salzsaure Lösung selbst beim Kochen klar.

Das Methylat ist leicht und vollkommen unzersetzt flüchtig. Diese Eigenschaft wurde dazu benutzt um die Molekulargrösse desselben zu bestimmen. Die Dampfdichtebestimmung, welche nach der Methode von Victor Meyer in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt wurde, ergab die folgenden Zahlen:

0,2164 gaben 33,2 c. c. bei 13° und 719,70^{mm} Druck

Berechnet für $C_8H_8N_2S$	Gefunden:
82	81.815

Will man sich von der Constitution des Phenylsulfocarbizins eine Vorstellung machen, so scheinen mir folgende drei Punkte von besonderer Bedeutung zu sein.

1. Durch die Dampfdichtebestimmung des Methylats ist die Molekulargrösse des Körpers der Formel $C_7H_6N_2S$ entsprechend festgestellt.

2. Der Wasserstoff in der Seitenkette kann wie bei den anderen Hydrazinderivaten durch Silber und durch die Gruppe Methyl vertreten werden.

3. Die Unfähigkeit der Base mit Alkalien Salze zu bilden, macht die Annahme unwahrscheinlich, dass in ihr eine am Kohlenstoff gebundene SH Gruppe, wie sie neuerdings von Liebermann*) in den Sulfurethanen nachgewiesen wurde, vorhanden ist.

---

*) Annalen Bd. 207. p. 121. Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft. 1880. p. 682.

Combinirt man diese Thatsachen, so gelangt man zu den folgenden zwei möglichen Structurformeln des Penylsulfocarbizins.

$$\text{I. } S = \underset{\underset{NH}{\diagdown\!\diagup}}{C}\!-\!N - C_6H_5$$

$$\text{II. } S = C = N - NHC_6H_5$$

Käme die letztere dieser beiden Formeln der Verbindung zu, so müsste sie den Charakter eines Senföls besitzen. Hiermit stehen aber die grosse Beständigkeit gegen Säuren, Basen und die bekannten Entschwefelungsmittel in Widerspruch. Nimmt man dagegen die erste Structurformel an, so lassen sich alle Reactionen der Base auf ungezwungene Weise erklären. Die angenommene Ringbildung in der Seitenkette, die etwa mit der des ebenfalls sehr beständigen Diazobenzolimids verglichen werden könnte, würde auch in diesem Falle die grosse Beständigkeit der Base erklären.